PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

09-263038

(43) Date of publication of application: 07.10.1997

(51)Int.CI.

B41M 5/00 B05D 5/04 B32B 27/00 D21H 19/24

.

(21)Application number : 08-073660 (71)Application

(71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD

(22)Date of filing: 28.03.1996

(72)Inventor: SEKIGUCHI HIDEKI

NOGUCHI TAKASHI

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent defects such as a coat mottle and a fissure in an ink receiving layer from being generated by adding a specific amount of an ionizing radiation-curable compound with an ethylene double bond to an inorganic sol after coating, in a sheet consisting of a support and a coating liquid of the inorganic sol and the ionizing radiation-curable compound applied to the support.

SOLUTION: This ink jet recording sheet has an ink receiving layer formed by a step to apply a coating liquid consisting of an inorganic sol and an ionizing radiation—curable compound at least, to one of the faces of a support, a step to cure the ionizing radiation—curable compound by irradiating it with an ionizing radiation, and a step to dry the solvent of the coating liquid. In this case, the coating liquid contains 1–50 wt.% of an ionizing radiation—curable hydrophilic compound with at least, two ethylenical double bonds present in a single molecule for the inorganic sol. Thus it is possible to prevent defects such as a coat mottle and a fissure in the ink receiving layer from being generated and improve the coat strength such as water resisting property or scratch resistance, and ink absorptive properties.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平9-263038

(43)公開日 平成9年(1997)10月7日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号 庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B41M 5/00		B41M 5/00	В
B05D 5/04		B 0 5 D 5/04	
B 3 2 B 27/00		B 3 2 B 27/00	F
D21H 19/24		D 2 1 H 1/34	J .
,		審查請求 未請求	前求項の数4 OL (全 17 頁)
(21)出願番号	特顧平8 -73660	(71) 出願人 00000598 三菱製紙	
(22)出願日	平成8年(1996)3月28日	東京都千	代田区丸の内3丁目4番2号
		(72)発明者 関口 英	樹
		東京都千	代田区丸の内3丁目4番2号三菱 会社内
		(72)発明者 野口 隆	
	•		代田区丸の内3丁目4番2号三菱
			EXTENT

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録シート

(57)【要約】

【目的】 インク受理層に塗工斑、亀裂などの欠陥がなく、耐水性、耐傷性などの膜強度およびインク吸収性に優れるインクジェット記録シートを提供すること。

【構成】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、特定の電離放射線硬化性化合物を、無機ゾルに対して特定量含有したインクジェット記録シート。さらに、特定の界面活性剤、あるいは高沸点水溶性有機溶剤を含有したインクジェット記録シート。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも片面に、②主に無機ソルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物を、無機ソルに対して1~50重量%含有するととを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項2】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ソルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物、ならびにHLBが15以上のノニオン性界面活性剤を、無機ゾルに対してそれぞれ1~50重量%、1~10重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項3】 支持体の少なくとも片面に、①主に無機ソルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物、ならびに沸点が120°C以上の水溶性有機溶剤を、無機ゾルに対してそれぞれ1~50重量%、10~300重量%含有することを特徴とするインクジェット記録シート。

【請求項4】 1分子中に2個以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物のアクリロイル当量が、 $150\sim260$ であることを特徴とする請求項 $1\sim3$ いずれか一項記載のインクジェット記録シート。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェット記 40 録シートに関するものであり、さらに詳しくは、インク 受理層に塗工班、亀裂などの欠陥がなく、耐水性、耐傷 性などの膜強度およびインク吸収性に優れるインクジェ ット記録シートに関するものである。

[0002]

【従来の技術】インクジェット記録方式は、ディフレクション方式、キャビティ方式、サーモジェット方式、バブルジェット方式、サーマルインクジェット方式、スリットジェット方式およびスパークジェット方式などに代表される種々の作動原理によりインクの微小液滴を飛翔 50

させて紙などのインクジェット記録シートに付着させ、 画像・文字などの記録を行なうものであるが、高速、低 騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、 現像-定着が不要などの長所があり、漢字を含め各種図 形およびカラー画像などの記録装置として種々の用途に おいて急速に普及している。

【0003】さらに、イエロー、マゼンタ、シアンおよびブラックなどの色素を各々含有させた多色インクを用いるインクジェット方式により形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印画に比較して、遜色のない記録画像を得ることが可能であり、また作成部数が少なくて済む用途においては銀塩写真による現像よりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

【0004】このようなインクジェット記録方式で使用されるインクジェット記録シートには、通常の印刷や筆記に使われる上質紙、コーテッド紙などの一般紙以外にも、学会、会議などのプレゼンテーションに用いられるオーバーヘッドプロジェクター(OHP)あるいはバックライト用としての透明、半透明フィルムや、各種出版物、包装・装飾用紙として不透明フィルムやレジンコート紙などの様々な仕様が挙げられる。

【0005】特に支持体として透明、半透明あるいは不透明なフィルムやレジンコート紙を用いる場合には、支持体自身にはインク吸収性が全く無いことや、透明あるいは半透明フィルムでは透過材料用途にも使用されるため、上質紙やコーテッド紙上に設けるインク受理層よりもインク吸収性や透明性が考慮されたインク受理層が必要となった。一般的な紙面上に設けるようなインク受理層としては、例えば、合成非晶質シリカまたはその塩、あるいはこれらの混合物(特開昭57-157786号公報)を主体とするようなものが種々提案されていてインク吸収性は非常に優れているものの、不透明性が高いために透過材料用途には適用できなかった。

【0006】このような実状に鑑み、合成非晶質シリカなどに比べてインク吸収性には劣るものの、透明性に優れたアルミニウム水和物(特開平1-97678号公報、同2-276670号公報、同3-215082号公報など)などの無機ゾルからなるインク受理層が提案された。

【0007】 ことで、無機ゾルとしては、例えば、球状、数珠状、カチオン変性などのコロイダルシリカ、不定形、擬ベーマイト、アなどのアルミナ水和物、シリカノアルミナハイブリッドゾル、スメクタイト粘土など多岐に渡る素材が知られているが、特にそれ自体がカチオン性でインク色素の定着性に優れ、且つインク吸収性も有する擬ベーマイトゾルが好ましく、該素材に対して色々な提案がなされてきている。

[0008] しかしながら、これらの無機ゾルからなる インク受理層は十分なインク吸収性を得るために非常に 多くの塗工量を必要とする。無機ゾルの固形分濃度は高々数~20重量%程度であり、また、バインダー樹脂として、適宜使用されるような水溶性樹脂(特開平4-309533号公報、同4-6786号公報、同4-320877号公報など)の固形分濃度が同程度に低いことは必要なWET塗工量をさらに増大させることにつながっている。

【0009】支持体上の塗工液を乾燥する方法としては、塗工された塗工液表面に熱風を吹きあてて溶媒を揮発させ乾燥する、いわゆる熱風乾燥が一般的であるが、高塗工量の場合には、熱風の風圧、支持体の巾方向におけるプロファイル、支持体表面の不均一な粗さ、支持体の斜走などによって塗工液が流動して塗工班を発生させた。塗工斑の発生したインクジェット記録シートでは、インクの吸収性が不均一となるため印字斑が発生した。【0010】さらに、例えば、特開平4-309533号公報、同4-6786号公報、同4-320877号公報などに記載されているようなポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂を含むインク受理層塗工液を加熱して溶媒を乾燥させると、該水溶性樹脂の不均一なマイグレーションによりインク吸収性、インク吸収速度が低下し、印字斑を助長した。

【0011】また、上記のような無機ゾルでも、特にアルミナ水和物などは凝集力が強いため、インク受理層塗工液の乾燥工程において、凝集応力の解放により、クラック、チェッキングといった亀裂が塗工層表面に発生した。インク受理層の亀裂はインク吸収性が不均一化することはもちろん、インク受理層の膜強度、耐水性が低下し、さらには粉落ちなどの問題が発生した。

【0012】上記の問題を解決する手段の一例として、バインダー樹脂の添加量が増加すると亀裂防止に有効であることから、アルミナ水和物などの無機質粉末、ポリビニルアルコールなどの有機質バインダーおよび溶剤を含むスラリーを基材に塗布し乾燥させた後、紫外線照射またはコロナ放電により過剰に添加した有機質バインダーの一部を除去して亀裂を未然に防止する方法が提案されている(特開平4-345883号公報)。

【0013】しかしながら、バインダーを過剰に添加することは、不均一なバインダーのマイグレーションを助長することになり、紫外線照射やコロナ放電によりバインダーの一部を除去することができても、インク吸収性の不均一化は全く改善されなかった。

【0014】また特開平6-218324号公報では、解膠剤で安定化した親液ゾルからなる塗工液を基材に塗工し、溶媒を除去して塗工層を形成する方法において、溶媒の除去の前に親液ゾルの解膠剤を除去することにより塗工液をゲル化させる方法が提案されている。

【0015】解膠剤を除去する具体的な方法として、解 膠剤として酸が用いられている場合では、該塗工層の表 面に爆発限界未満の濃度のアンモニアガスを均一に吹き 付ける方法、アルカリ性の場合では、塩酸、酢酸、硝酸などのガスを均一に吹き付ける方法、あるいは、当該塗工層の下層に解膠剤と反応しうる成分を含浸させておく方法などが提案されているが、しかしながら、危険性の高いガスを用いたり、複数の塗工層を形成する手段は、煩雑で生産性の低下を招く。

【0016】また、特開平7-76161号公報では、アルミナ水和物およびポリビニルアルコールを含有し、さらにホウ酸またはホウ酸塩を含有したアルミナソル塗工液が提案されている。しかしながら、ホウ酸やホウ酸塩を用いてポリビニルアルコールを架橋したところで、高塗工量の場合には亀裂を十分に防ぐことができず、さらにはホウ酸やホウ酸塩とポリビニルアルコールの架橋物は水に再溶解してしまうために耐水性が劣っていた。【0017】また、無機ソルからなるインク受理層の欠点として、膜強度の低いことが挙げられる。該問題を解決するために、例えば、エポキシ、アミノ、チオール、イソシアネート、カルボン酸、スルホン基などの反応性基を含有した化合物でポリビニルアルコールなどのバインダーを架橋せしめる方法が挙げられるが満足な改良効果は見られなかった。

[0018]

40

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的はインク受理層に塗工斑、亀裂などの欠陥がなく、耐水性、耐傷性などの膜強度およびインク吸収性に優れるインクジェット記録シートを提供することにある。 【0019】

【課題を解決するための手段】本発明者らはインクジェット記録シートにおける上記の問題について鋭意検討を重ねた結果、無機ゾルからなるインク受理層中に、エチレン性二重結合を有する電離放射線硬化性化合物を含有した塗工液を支持体上に塗工後、電離放射線を照射して、緻密な3次元架橋体を形成せしめてゲルを形成し、次いで溶媒を乾燥させれば、塗工斑、亀裂などの欠陥のない均一なインク受理層の塗設できることを見いだした。さらにこのようなインク受理層であれば、耐水性、耐傷性などの膜強度が著しく向上した。

【0020】さらに、特定のHLBを有するノニオン性 界面活性剤か、あるいは特定の沸点を有する水溶性有機 溶剤を特定量併用することにより、特に凝集力の強い板 状、羽毛状のアルミナ水和物やカチオン性コロイダルシ リカを用いたインク受理層を高塗工した場合でも亀裂の 発生が良好に抑制されることを見いだした。

【0021】すなわち、本発明の第1のインクジェット記録シートは、支持体の少なくとも片面に、①主に無機ソルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上の

エチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性 化合物を、無機ソルに対して1~50重量%含有するこ とを特徴とするインクジェット記録シートである。

【0022】また、本発明の第2のインクジェット記録 シートは、支持体の少なくとも片面に、の主に無機ゾル と電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する工 程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物 を硬化する工程、3該塗工液の溶媒を乾燥する工程によ り形成したインク受理層を設けたインクジェット記録シ ートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエチ 10 レン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合 物、ならびにHLBが15以上のノニオン性界面活性剤 を、無機ゾルに対してそれぞれ1~50重量%、1~1 0重量%含有することを特徴とするインクジェット記録 シートである。

【0023】さらに、本発明の第3のインクジェット記 録シートは、支持体の少なくとも片面に、①主に無機ゾ ルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工する 工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合 物を硬化する工程、②該塗工液の溶媒を乾燥する工程に 20 ス〇L、スノーテックスAK、スノーテックスPST-より形成したインク受理層を設けたインクジェット記録 シートにおいて、該塗工液が、1分子中に2個以上のエ チレン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化 合物、ならびに沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤 を、無機ゾルに対してそれぞれ1~50重量%、10~ 300重量%含有することを特徴とするインクジェット 記録シートである。

【0024】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートにおいて、好ましくは1分子中に2個以上のエチレ ン性二重結合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物 30 のアクリロイル当量が、150~260であることを特 徴とするインクジェット記録シートである。

[0025]

【発明の実施の形態】以下、本発明のインクジェット記 録シートについて、詳細に説明する。本発明の第1~3 のインクジェット記録シートにおける無機ゾルとは、例 えば、特開平1-97678号公報、同2-27551 0号公報、同3-281383号公報、同3-2858 14号公報、同3-285815号公報、同4-921 83号公報、同4-267180号公報、同4-275 917号公報などに提案されている擬ベーマイトゾル、 特開昭60-219083号公報、同61-19389 号公報、同61-188183号公報、同63-178 074号公報、特開平5-51470号公報などに記載 されているようなコロイダルシリカ、特公平4-190 37号公報、特開昭62-286787号公報に記載さ れているようなシリカ/アルミナハイブリッドゾル、そ の他にもヘクタイト、モンモリナイトなどのスメクタイ ト粘土 (特開平7-81210号公報)、ジルコニアゾ ル、クロミアゾル、イットリアゾル、セリアゾル、酸化 50

鉄ゾル、ジルコンゾル、酸化アンチモンゾルなどを代表 的なものとして挙げることができる。

【0026】本発明の第1~3のインクジェツト記録シ ートには、市販の無機ゾルを好適に用いることができ る。以下にその一例を挙げるが、本発明はこれに限定さ れるものではない。

【0027】例えば、アルミナ水和物としては、カタロ イドAS-1、カタロイドAS-2、カタロイドAS-3 (以上、触媒化学工業製)アルミナゾル100、アル ミナゾル200、アルミナゾル520(以上、日産化学 工業製)、M-200(以上、水澤化学工業製)、アル ミゾル10、アルミゾル20、アルミゾル132、アル ミゾル132S、アルミゾルSH5、アルミゾルCSA 55、アルミゾルSV102、アルミゾルSB52(以 上、川研ファインケミカル製)、また、コロイダルシリ カとしては、スノーテックス20、スノーテックス3 0、スノーテックス40、スノーテックスS、スノーテ ックスO、スノーテックスC、スノーテックスN、スノ ーテックス20L、スノーテックスUP、スノーテック 1、スノーテックスK、スノーテックスXS、スノーテ ックスSS、スノーテックスXL、スノーテックスY スノーテックスPST-3、スノーテックスPST-5, MA-ST, IPA-ST, NBA-ST, IBA -ST, EG-ST, XBA-ST, ETC-ST, D MAC-ST(以上、日産化学工業製)、カタロイドS -20L、カタロイドS-20H、カタロイドS-30 L、カタロイドS-30H、カタロイドSI-30、カ タロイドSI-40、カタロイドSI-50、カタロイ ドSI-350、カタロイドSI-45P、カタロイド SI-80P、カタロイドSN、カタロイドSA、カタ ロイドSB、USB-1、USB-2、USB-3、O SCAL1132, OSCAL1232, OSCAL1 332, OSCAL1432, OSCAL1532, O SCAL1622、OSCAL1722(以上、触媒化 成工業製)、シリカ/アルミナハイブリッゾゾルとして は、スノーテックスUP-AK1、スノーテックスUP -AK2、スノーテックスUP-AK3(以上、日産化 40 学工業製)、酸化アンチモンゾルとしては、A-153 0、A-1550、A-2550(以上、日産化学工業 製)、チリウムシルケートとしては、チリウムシリケー。 ト35、チリウムシリケート45、チリウムシリケート 75 (以上、日産化学工業製)などを挙げることができ る。

【0028】とれらの無機ゾルの中でも特に、擬ベーマ イトゾルを好適に用いることができ、直径が10~30 0オングストローム程度の細孔を有するような擬ベーマ イトゾルが好ましい。

【0029】とのような擬ベーマイトの生成法として

は、A1, (SO,), (無水塩、6、10、16、1 8、28塩)、A1C1,(6水塩)、A1(N O,),(9水塩)、K,A1,(SO,),·24H,O (カリウムミョウバン) などのアルミニウム塩とNH, 水、Na,CO, などのアルカリにより生成せしめる か、アルミン酸ナトリウムに塩酸、硫酸、硝酸などの無 機酸を反応せしめるか、アルミニウムアマルガムを加水 分解するか、もしくはアルミニウムアルコキシドを加水 分解せしめて得た無定形アルミナゲルをpH、生成温度 などの条件を調整することにより熟成させて得る方法、 バイヤー法により得られたアルミナ水和物を焼成する方 法、バイヤー法により得られたジブサイトを瞬間焼成し て得られるρー、χーアルミナを水中で加熱するか、ま たは任意量の擬ベーマイトを用いて転化する方法などが 知られている。

【0030】基本的には、無定形アルミナゲルをエージ ングして生成させる方法が一般的であるが、エージング におけるpH、生成温度、解膠剤の種類などの条件を変 更させることにより、多孔性構造、単体粒子の大きさ、 形態を取る複雑なゾルである。このような擬ベーマイト は、透明性に優れ、且つインク吸収性も高いが、反面凝 集力が特に強く、皮膜を作製する場合には亀裂が生じや すい。

【0031】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートでは、上記のような無機ソル中に、1分子中に2個 以上のエチレン性二重結合を有する親水性の電離放射線 硬化性化合物を必須成分として含有せしめる。

【0032】 ことでエチレン性二重結合としては、ビニ ル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、脂環エポキ シ基などを挙げることができ、このような官能基を末端 あるいは側鎖に有する不飽和ポリエステル、変性不飽和 ポリエステル、アクリル系ポリマー、アクリル系オリゴ マー、アクリル系モノマー、メタクリル系ポリマー、メ タクリル系オリゴマー、メタクリル系モノマーやビニル 型不飽和結合を有するポリマー、オリゴマーおよびモノ マー、エポキシ化合物などを本発明における電離放射線 硬化性化合物とすることができるが、特にアクリロイル 基を有する化合物が電離放射線硬化性に優れているため 好ましい。

【0033】また、上記のような構造からなる電離放射 線硬化性化合物が親水性を有するためには、その分子中 に、水酸基、カルボキシル基、2級アミン、3級アミ ン、4級アンモニウム塩基などの極性基、エチレンオキ サイド、ジェチレンオキサイド、モルホリン、ピロリド ンなどの親水性ユニットを含有していることが必要であ

【0034】 ここで、電離放射線硬化性化合物が単官能 である場合には、電離放射線硬化性化合物の架橋反応が 速やかに進行せず、十分な3次元架橋が行われない場合 50

があり、上記したような無機ゾルの乾燥収縮を抑えると とができなくなるばかりか、膜強度も不十分なものとな り耐水性、耐傷性などが改良されない場合がある。ま た、電離放射線硬化性化合物が親水性でない場合には、 インク吸収性が著しく低下し、インク溢れや滲みなどが 発生するし、作業性や安全性を考慮すれば電離放射線硬 化性化合物を水溶液の状態にして使用することが好まし

【0035】上記の条件を満たした電離放射線硬化性化 10 合物は市販のものを好適に用いることができる。以下、 上記の事項に該当する代表的な市販の電離放射線硬化性 化合物を例示するが、もちろん本発明がこれに限定させ るものではない。

【0036】例えば、カヤラッドPEG400DA、カ ヤラッドR-167、PET-30、サートマーSR-230、サートマーSR-268、サートマーSR-3 44、サートマーSR-444(以上、日本化薬製、カ ヤラッドおよびサートマーシリーズ)、NKエステルA -200、NKエステルA-400、NKエステルA-および繊維状、羽毛状、柱状、板状、球状などの種々な 20 600、NKエステルA-TMM-3、NKエステルA -TMM-3L(以上、新中村化学製、NKエステルシ リーズ)、アロニックスM-240、アロニックスM-245、アロニックスM-205、アロニックスM-2 10 (以上、東亜合成製、アロニックスシリーズ)、3 EG-A, 4EG-A, 9EG-A, BP-4EA, P E-3A(以上、共栄樹脂化学工業製、ライトアクリレ ートシリーズ)、PE-200、PE-300、PE-400, EP-22, BPE4, TMP-3, PET-3、C-1615、C-1615M(以上、第一工業製 薬製、ニューフロンテアシリーズ) などを挙げることが できる。

> 【0037】上記のような電離放射線硬化性化合物の中 でも、アクリロイル当量が、150~260のものが特 に好ましい。ここで、アクリロイル当量とは、電離放射 線硬化性化合物 1 分子中に含まれるアクリロイル基数を 該化合物の分子量で除した値であり、アクリロイル当量 が150未満であると、該化合物自身が3次元架橋した 場合に硬化収縮が大きくなり、インク受理層のクラック やチェッキングなどの亀裂を助長する場合があり好まし くない。また、260を越えるようになると、無機ゾル の乾燥収縮を抑制することが困難となりインク受理層に **亀裂が発生するばかりか、十分な膜強度を得ることが難** じい。

> 【0038】以下、上記の事項に該当する代表的な電離 放射線硬化性樹脂を例示するが、もちろん本発明がこれ に限定されるものではない。尚、()内はアクリロイ ル当量を示す。

> [0039] 例えば、カヤラッドR-128H(22 2) 、カヤラッドPEG400DA(261)、カヤラ ッドR-167(187)(以上、日本化薬(株)製カ

30

40

ヤラッドシリーズ)、NKエステルA-200(15 4)、NKエステルA-400(254)、NKエステ ル702A(222)、NKエステルA-SA(21 6)、NKエステルAMP-20G(236)、NKエ ステルA-TMM-3(206)(以上、新中村化学工 業(株)製NKエステルシリーズ)、アロニックスM-245 (261) (以上、東亜合成(株)製アロニック スシリーズ) などが挙げられる。

【0040】なお、本発明の第1~3のインクジェット 記録シートにおいては、上記の電離放射線硬化性化合物 の中でも特にエチレンオキサイドユニットを含有したも のが好ましいようである。理由は定かではないが、無機 ゾル微粒子との接着性およびインクとの親和性に優れて いるために有効に亀裂を抑制し、且つインク吸収性を向 上させるようである。

【0041】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートにおいて、1分子中に2個以上のエチレン性二重結 合を有する親水性の電離放射線硬化性化合物の硬化性を 調整し、インク吸収性を安定化させる目的から、本発明 の目的を阻害しない範囲で必要に応じて、単官能の親水 性の電離放射線硬化性化合物を添加することもできる。 単官能の親水性の電離放射線硬化性化合物としては市販 のものを好適に用いることができ、例えば、N, N-ジ メチルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエ チルアクリレート塩化メチル4級塩、N, N-ジメチル アミノプロピルアクリルアミド塩化メチル4級塩(以 上、與人製)、カヤラッドR-128H、カヤラッドR -564(以上、日本化薬製、カヤラッドシリーズ)、 NKエステルAMP-10G、NKエステルAMP-2 OG、NKエステルAMP-60G、NKエステルAM P-90G(以上、新中村化学工業製、NKエステルシ リーズ) アロニックスM-101、アロニックスM-1 02, 702 - 72M - 114, 702 - 72M - 150, PU=-0/2M-154, PU=-0/2M-5300, PU=-0, ZM-5400, PU=-0, ZM-55 $0.0 \ \text{PD} = 5.00 \ \text{PD} = 5.00$ 700 (以上、東亜合成製、アロニックスシリーズ) な どを挙げることができる。

【0042】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートにおける、無機ゾルと1分子中に2個以上のエチレ ン性二重結合を有する電離放射線硬化性化合物からなる インク受理層は、従来公知の無機ゾルを主体としたイン ク受理層に比べて、塗工斑および亀裂などの欠陥が著し く改良され、耐水性、耐傷性などの皮膜強度やインク吸 収性に優れたものとなるが、さらに、本発明の第2のイ ンクジェット記録シートでは、HLBが15以上のノニ オン性界面活性剤を、また、本発明の第3のインクジェ ット記録シートでは、沸点が120℃以上の水溶性有機 50 水性などの保存性に悪影響を及ぼずことがあるため好ま

溶剤をそれぞれ含有せしめることで、無機ゾルの中でも 特に凝集力の強い板状、羽毛状の擬ベーマイトやカチオ ン性コロイダルシリカを用いた高塗工量のインク受理層 であっても塗工斑や亀裂などの欠陥を改良することがで きるようになる。

10

【0043】 ここで、HLBが15以上のノニオン性界 面活性剤とは、例えば、長鎖または分岐アルキルフェノ ールのポリアルキレンオキサイドエーテル、長鎖アルキ ルアルコールのポリアルキレンオキサイドエーテル、脂 肪酸エステル、アルキルアミン、アルキルアミド、アル キルチオエーテル、リン酸エステルなどに代表されるポ リオキシエチレングリコール類の界面活性剤:脂肪酸ア ンヒドロソルビットエステル、脂肪酸アンヒドロソルビ ットエステルと酸化エチレンの縮合物、脂肪酸グリセリ ンエステル、ペンタエリスリットエステル、脂肪酸ショ 糖エステル、グリコシド、グルコンアミド、脂肪酸アル キロールアミドに代表される多価アルコール類;プロバ ギルアルコール、ブチンジオール、アセチレンアルコー ル類などを挙げることができる。ここで、HLBが15 未満ではインク受理層の塗工斑および亀裂を十分に改良 することはできず、その添加効果が明瞭に現れないばか りか、乾燥工程時に界面活性剤がマイグレーションして 印字斑を引き起こす場合があるため好ましくない。

【0044】上記の界面活性剤の含有量は、無機ゾルに 対して1~10重量%、好ましくは5~8重量%であ る。ここで、含有量が1重量%未満であると塗工斑およ び亀裂を十分に改良することができず、また、10重量 %を越えるとインク吸収性が低下するために好ましくな

【0045】また、沸点が120℃以上の水溶性有機溶 剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレン グリコール、メチルセルゾルブ、グリセリンなどの多価 アルコールおよびその誘導体;アセトニルアセトン、ジ アセトンアルコールなどのケトン類:ギ酸アミルなどの エステル類;酪酸、モノクロル酢酸などの脂肪酸類;ブ ロピレンジアミン、ジエチレントリアミンなどのアミン 類:ホルムアミド、N、N-ジメチルホルムアミドなど の酸アミド類;ジメチルスルホキシドなどの硫黄化合物 などを挙げることができる。ここで、沸点が120℃未 満の水溶性有機溶剤では、その乾燥速度が早すぎるため インク受理層の塗工斑および亀裂を十分に改良すること ができない。

【0046】上記の水溶性の有機溶剤の含有量は、無機 ゾルに対して10~300重量%、好ましくは30~2 00重量%である。ととで、含有量が10重量%未満で あると塗工斑および亀裂を十分に改良することができ ず、また、300重量%を越えると該水溶性有機溶剤の 乾燥に時間がかかるため生産効率が低下したり、残存し た過剰な溶剤がインク滲みや場合によっては耐光性、耐

しくない。

【0047】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートでは、無機ゾルが元来有する透明性や光沢感を損ね ない範囲で、インク受理層中に無機顔料を添加すること もできる。ここで、無機顔料とはBETによる比表面積 が100㎡/a以上であり、さらに好ましくは200㎡/g 以上、平均粒子径が0.1~20μm程度のものであ り、従来公知の白色顔料を1種以上を単独で、あるいは 混合して用いることができ、例えば、軽質炭酸カルシウ ム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カル シウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫化 亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、 ケイソウ土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成 非晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミ ナ、擬ベーマイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リ トポン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシ ウム、水酸化マグネシウムなどが挙げられる。

【0048】上記の無機顔料の中でも特に合成非晶質シ リカを用いることが好ましく、印画濃度、インク吸収 性、印字画像の鮮鋭性などに優れるインクジェット記録 シートを得ることができる。このような合成非晶質シリ カとは、例えば、特開昭57-157786号公報、同 61-141584号公報、同61-230979号公 報、同62-292476号公報などに記されているよ うな、ケイ酸のゲル化により、SiO2の三次元構造を形 成させた、微多孔性、不定形微粒子であり、ハンター白 色度90以上、細孔径10~2000オングストローム 程度を有する。

【0049】このような合成非晶質シリカは、市販のも のを好適に用いることができ、例えば、ミズカシルPー 526、ミズカシルP-801、ミズカシルNP-8、 ミズカシルP-802、ミズカシルP-802Y、ミズ カシルC-212、ミズカシルP-73、ミズカシルP -78A、ミズカシルP-78F、ミズカシルP-8 7、ミズカシルP-705、ミズカシルP-707、ミ ズカシルP-707D、ミズカシルP-709、ミズカ シルC-402、ミズカシルC-484(以上水沢化学 製)、トクシールU、トクシールUR、トクシールG U、hDvhvhDvールN、トクシールNR、トクシールPR、ソーレック 40 ス、ファインシールE-50、ファインシールT-3 0、ファインシールRX-70ファインシールA、ファ インシールB(以上、徳山ソーダ製)、カープレックス FPS-101、カーブレックスCS-7、カープレッ クス80、カープレックスXR、カープレックス67 (以上、塩野義製薬製)、サイロイド63、サイロイド 65、サイロイド66、サイロイド77、サイロイド7 4、サイロイド79、サイロイド404、サイロイド6 20、サイロイド800、サイロイド150、サイロイ 50 ンゾフェノンなどのベンゾフェノン系紫外線吸収剤、2

ド244、サイロイド266(以上、富士シリシア化学 製) などが挙げられる。

【0050】さらに、本発明の第1~3のインクジェッ ト記録シートにおけるインク受理層には、無機ゾル同士 およびインク受理層と支持体の接着性を向上させたり、 あるいは生産性を向上させる目的から、本発明の効果を 損なわない範囲において従来公知のバインダー樹脂を併 用することもできる。好適に併用することのできるバイ ンダー樹脂としては、例えば、ポリビニルアルコール、 シラノール変性ポリビニルアルコール、酢酸ビニル、酸 化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロー ス、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導 体、カゼイン、ゼラチン、大豆蛋白、シリル変性ポリビ ニルアルコールなど;無水マレイン酸樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレートーブタジエ ン共重合体などの共役ジエン系共重合体ラテックス; ア クリル酸エステルおよびメタクリル酸エステルの重合体 または共重合体、アクリル酸およびメタクリル酸の重合 体または共重合体などのアクリル系重合体ラテックス; エチレン酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテ ックス; あるいはこれらの各種重合体のカルボキシル基 などの官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテッ クス;メラミン樹脂、尿素樹脂などの熱硬化合成樹脂系 などの水性接着剤;ポリメチルメタクリレート、ポリウ レタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢 酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッ ド樹脂などの合成樹脂系接着剤を一種以上、単独である いは混合して用いることができる。この他、公知の天 然、あるいは合成樹脂バインダーを単独であるいは混合 して用いることは特に限定されない。

【0051】さらに、その他の添加剤として、カチオン 系染料定着剤、顔料分散剤、増粘剤、流動性改良剤、消 泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着 色顔料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、防腐剤、防バイ 剤、耐水化剤、湿潤紙力増強剤、乾燥紙力増強剤および 酸化防止剤などを適宜添加することもできる。

【0052】ととでインク受理層中に添加する蛍光増白 剤としては、特に制限はないが耐放射線性、耐侯性など に優れるチオフェン骨格を有するものが特に好ましい。 また、記録された画像の保存性を向上させる目的で紫外 線吸収剤をインク受理層中に添加することが好ましく、 このような紫外線吸収剤としては、例えば、フェニルサ リチレート、p-tert-プチルフェニルサリチレー ト、p-オクチルフェニルサリチレートなどのサリチル 酸系紫外線吸収剤、2、4-ジヒドロキシベンゾフェノ ン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、 2-ヒドロキシー4-ドテキシロキシベンゾフェノン、 2, 2'-ジヒドロキシー4, 4'-メトキシベンゾフ ェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベ

40

- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾ トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-ter t-ブチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2° -ヒドロキシ-3.5'-ジ-tert-ブチルフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー 3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5 -クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ -3', 5'-ジーtert-アミノフェニル) ベンゾ トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクト キシフェニル) ベンゾトリアーゾル、2-〔2'-ヒド ロキシー3'-(3'', 4'', 5'', 6''-デ トラヒドロフタルイミドメチル) -5' -メチルフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2、2-メチレンビス〔4--ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)などの ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2-エチルヘキシ ル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、 エチルー2-シアノー3, 3'-ジフェニルアクリレー トなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、およびこ れらの水溶性紫外線吸収剤、エマルジョン化紫外線吸収 20 剤などが代表的なものとして挙げることができる。

【0053】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートにおける支持体としては、例えば、ポリエチレンテ レフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエ ステル、ポリカーボネート、ノルボルネン、ビニロン、 ポリビニルアルコール、ナイロンなどの2軸延伸合成樹 脂フィルムやこれら材料に顔料、発泡剤などを含有して 透明度を低下させた半透明2軸延伸合成樹脂フィルム や、LBKP、NBKPなどの化学パルプ、GP、PG W、RMP、TMP、CTMP、CMP、CGPなどの 機械バルプ、DIPなどの古紙バルプ、などの木材バル プと従来公知の顔料を主成分として、パインダーおよび サイズ剤や定着剤、歩留まり向上剤、カチオン化剤、紙 力増強剤などの各種添加剤を1種以上用いて混合し、長 網抄紙機、円網抄紙機、ツインワイヤー抄紙機などの各 種装置で製造された原紙、さらに原紙に、澱粉、ポリビ ニルアルコールなどでのサイズブレスやアンカーコート 層を設けた原紙や、それらの上にコート層を設けたアー ト紙、コート紙、キャストコート紙などの塗工紙、およ びマシンカレンダー、TGカレンダー、ソフトカレンダ ーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を施したよ うな原紙、塗工紙の両面または片面に溶融押し出し法な どにて高密度、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、 ポリエステルなどをコートしたレジンコート紙、あるい はこれら支持体の表面にコロナ放電処理、火炎処理、ブ ラズマ処理、アンカー層塗工処理などの易接着性を改良 したようなものを好適に用いることができる。これら支 持体の坪量としては、通常50~300g/m²程度のもの が用いられる。

【0054】本発明の第1~3のインクジェット記録シ 50

ートにおけるインク受理層の塗工量は、単位面積当たりへのインク打ち込み量と、インクジェット記録シートのカール特性、搬送性などの物性値を加味して決定される。とこで、インクジェット記録装置の単位面積当たりへのインク打ち込み量は各機種間で異なるために一該には言えないが、通常、単色で5~20g/m²程度、イエロー、マゼンタおよびシアンの3重色では15~60g/m²程度である。

[0055]上記のようなインク量を十分に吸収するために必要なインク受理層の塗工量は、無機ソルのインク吸収性やインク受理層の配合などにより異なるため一該には言えないが、10~40g/㎡程度であり、通常30g/㎡以上塗工されていれば良好な印字画像の得られる場合が多い。

【0056】したがって、凝集力の強い無機ゾルを主体 とするインク受理層を30~40 q/m²程度塗工した際で も、塗工斑や亀裂などの欠陥のないインクジェット記録 シートが要望されていたが、このような高塗工量でも本 発明によれば印字斑、亀裂などの欠陥を改良した髙品質 なインクジェット記録シートを得ることが可能となる。 【0057】一方、カール特性、搬送性などの物性面か ら言えば、インク受理層の塗工量は5 0 g/m 以下が好ま しい。とこで、塗工量が50g/mを越えると記録シート のカール性が悪化し搬送不良を引き起こす場合がある。 【0058】本発明の第1~3のインクジェット記録シ ートにおけるインク受理層は、ある一定の塗工量を数回 に分けて塗設することもできる。従来公知の主に無機ゾ ルからなるインク受理層を複数回塗工して形成する場合 には、単層塗工に比べてインク受理層の亀裂が助長され たが、本発明のインクジェット記録シートであれば複数 回塗工を行ったところで、電離放射線効果性化合物によ り形成した3次元架橋構造の効果がなんら薄れることは ない。

【0059】また、支持体を挟んだインク受理層の反対 面には、カール適性を付与するために、バックコート層 を塗設することも可能である。

【0060】本発明の第1~3のインクジェット記録シートにおけるインク受理層を、支持体上に設ける方法としては、水またはアルコールなどの親水性有機溶剤、あるいはこれらの混合溶媒を用いて、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ダイコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーター、サイズブレスなどの各種装置により支持体上に塗工することができる。また、インク受理層の塗工後には、マシンカレンダー、TGカレンダー、スーパカレンダー、ソフトカレンダーなどのカレンダー装置を用いて平滑化処理を行うことができる。

【0061】本発明の第1~3のインクジェット記録シ

ートは、①主に無機ゾルと電離放射線硬化性化合物からなる塗工液、すなわちインク受理層塗工液を塗工する工程、②電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化する工程、③該塗工液の溶媒を乾燥する工程により形成したインク受理層を設けてなる。

【0062】 ことで、インク受理層塗工液を支持体上に塗工した後、WETな状態で電離放射線を照射することにより、電離放射線硬化性化合物が3次元架橋してネットワークを形成する。次いで、熱風乾燥機や赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて溶媒を乾燥させるわけだが、既に架橋反応済みの該化合物はもちろんマイグレーションせず、さらに、無機ゾルの乾燥収縮にも耐え得るネットワークが形成されているためにクラック、チェッキングなどの亀裂が発生することはない。ゆえに、インク受理層塗工液を支持体上に塗工した後、溶媒を乾燥した状態で電離放射線を照射して電離放射線硬化性化合物を硬化する製造方法は本発明に当たらない。

【0063】本発明におけるインクジェット記録シートを製造する場合に用いる電離放射線としては、一般には、紫外線、 α 線、 β 線、 γ 線、X線および電子線などが挙げられるが、 α 線、 β 線、 γ 線およびX線は人体への危険性の問題が付随するため、比較的取り扱いが容易で工業的にもその利用が普及している紫外線および電子線が好ましい。

【0064】本発明において、電子線を利用する場合、照射電子線量は0.1~10Mrad程度の範囲が好ましく、より好ましくは1~5Mrad程度である。ここで、0.1Mrad未満では十分な照射効果が得られないため電離放射線硬化性化合物の硬化が不十分であり、10Mradを越えると、支持体が着色したり、折り曲げ性などの物性が低下するため好ましくない。電子線の照射方式としては、スキャニング方式、カーテンビーム方式などを用いることができ、電子線の加速電圧は、100~300KV程度が好ましい。なお、電子線照射に際しては雰囲気の酸素濃度が高いと電離放射線硬化性化合物の硬化が妨げられるため、窒素、ヘリウム、二酸化炭素などの不活性ガスで置換を行い、酸素濃度を600ppm以下、より好ましくは400ppm以下に抑制した雰囲気下で照射するのが一般的である。

【0065】また、本発明において紫外線を用いる場合には、電離放射線硬化性化合物の硬化性を高めるために増感剤を用いることができる。その具体例としては、ジトリクロロアセトフェノンなどのアセトフェノン類、ベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル、ベンジルジメチルケタール、テトラメチルチウラムモノサルファイド、チオキサントン類、アゾ化合物などがあり、電離放射線硬化性化合物の重合反応タイプ、安定性および電離放射線装置との適合性などの観点から選ばれる。増感剤の添加量は電離放射線硬化性化合物に

対して通常1~5重量%程度である。また、増感剤には ハイドロキノンのような貯蔵安定剤が併用される場合も ある。光源としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀 灯、高圧水銀灯、キセノンランブおよびタングステンラ ンプなどが挙げられる。

16

【0066】電離放射線により電離放射線硬化性化合物を硬化させたインク受理層は、さらにラジカル重合禁止剤で処理することにより、長期間保存した場合でもインク吸収性の低下を防ぐことができる。これは、おそらく電離放射線により硬化した電離放射線硬化性化合物中に閉じこめられた未反応のラジカル種がラジカル重合禁止剤により不活性化することで過剰な反応を抑制することに起因すると考えられる。

【0067】このようなラジカル重合禁止剤としては、ジクロロベンゾキノン類、トリニトロベンゼン類、ニトロソベンゼン類、ブチルカテコール類、ピクリン酸類、ニトロ安息香酸類、酸素および活性酸素、第2塩化銅、第2塩化鉄、ハロゲン化コバルト、ジフェニルピクリンヒドラジル、テトラエチルフェニレンジアミン、クロルアニル、ヨウ素などの一般に知られているラジカル重合禁止剤を用いることができる。これらのラジカル重合禁止剤は単独あるは2種以上を混合した溶液として用いることができ、例えば、従来公知のエアーナイフコーター、カーテンコーター、ブレードコーター、ゲートロールコーター、バーコーター、ロッドコーター、ロールコーター、ビルブレードコーター、ショートドエルブレードコーター、サイズプレス、噴霧器などの各種装置により処理することができる。

【0068】インクジェット記録シートにおいて、特定の電離放射線硬化性物質を用いたり電離放射線硬化技術を使用して製造を行うことは既に提案されている。例えば、特開平1-229685号公報には、耐水性の向上を目的として、また、特開平2-1360号公報および同2-67177号公報には、筆記性、耐水性、水性インクなどの定着乾燥性および耐溶剤性を向上させる目的で、各々特定の化合物を含む塗工層に電離放射線を照射して目的の記録シートを得る提案がなされている。

【0069】これらの従来提案されているインクジェット記録シートに対して、本発明の第1~3のインクジェット記録シートは、インク受理層塗工後、熱風乾燥をする前に電離放射線硬化性化合物を硬化せしめることにより、主に無機ゾルからなるインク受理層塗工液乾燥時の熱風の風圧、支持体の巾方向におけるブロファイル、支持体表面の不均一な粗さ、支持体の斜走などに起因して発生する塗工液の流動を抑制し、凝集応力の解放により発生する亀裂、およびバインダーの不均一なマイグレーションを防止することに主眼をおくものであって、上記のような従来公知の提案とは改良技術分野や実施形態を異にする。さらに、本発明のインクジェット記録シートでは元来硬度の高い無機ゾルを取り囲むようにして、電

離放射線硬化性化合物が3次元に高密度で架橋すること によりインク受理層膜強度を向上させることをも併せて 目的としている。

17

【0070】本発明で云うインクとは、下記の色素、溶 媒、その他の添加剤からなる記録液体であり、色素とし ては、発色性、鮮明性、安定性などが良好な、例えば、 C.I.Direct Yellow 12, C.I.Direct Yellow 24, C.I.Dire ct Yellow 26, C.I.Direct Yellow 44, C.I.Direct Yello w 86.C.I.Direct Yellow 98.C.I.Direct Yellow 100.C. I.Direct Yellow 142、C.I.Direct red 1、C.I.Direct re 10 d 4,C.I.Direct red 17,C.I.Direct red 28,C.I.Direct red 83, C.I.Direct Orenge 34, C.I.Direct Orenge 39, C.I.Direct Orenge 44.C.I.Direct Orenge 46.C.I.Dire ct Orenge 60, C.I.Direct Violet 47, C.I.Direct Viole t 48、C.I.Direct Blue 6、C.I.Direct Blue 22、C.I.Dire ct Blue 25,C.I.Direct Blue 71,C.I.Direct Blue 86, C.I.Direct Blue 90.C.I.Direct Blue 106.C.I.Direct Blue 199, C.I.Direct Black 17, C.I.Direct Black 19, C.I.Direct Black 32, C.I.Direct Black 51, C.I.Direct Black 62, C.I.Direct Black 71, C.I.Direct Black 10 &.C.I.Direct Black 146、C.I.Direct Black 154などの 直接染料、C.I.Acid Yellow 11、C.I.Acid Yellow 17、C. I.Acid Yellow 23, C.I.Acid Yellow 25, C.I.Acid Yello w 29,C.I.Acid Yellow 42,C.I.Acid Yellow 49,C.I.Aci d Yellow 61, C.I. Acid Yellow 71, C.I. Acid red1, C.I. A cid red 6.C.I.Acid red 8.C.I.Acid red 32.C.I.Acid red 37.C.I.Acidred 51.C.I.Acid red 52.C.I.Acid red 80, C.I.Acid red 85, C.I.Acid red 87, C.I.Acid red 9 2, C.I.Acid red 94, C.I.Acid red 115, C.I.Acid red 18 0, C.I.Acid red 256, C.I.Acid red 317, C.I.Acid red 3 30 15, C.I. Acid Orenge 7, C.I. Acid Orenge 19, C.I. Acid Vi olet 49, C.I. Acid Blue 9, C.I. Acid Blue 22, C.I. Acid Blue 40, C.I. Acid Blue 59, C.I. Acid Blue 93, C.I. Acid Blue 102、C.I.Acid Blue104、C.I.Acid Blue 113、C.I.A cid Blue 117, C.I.Acid Blue 120, C.I.Acid Blue167, C. I.Acid Blue 229, C.I.Acid Blue 234, C.I.Acid Blue 25 4.C.I.Acid Black 2.C.I.Acid Black 7.C.I.Acid Black 24, C.I. Acid Black 26, C.I. Acid Black31, C.I. Acid Bl ack 52, C.I. Acid Black 63, C.I. Acid Black 112, C.I. Ac id Black118 などの酸性染料、その他にも塩基性染 料、反応性染料或は食品用色素などの水溶性染料あるい は、カーボンブラックなどの顔料を用いることができ る。

【0071】インクの溶媒としては、水および水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-プチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコールなどの炭素数1~4のアルキルアルコール類;ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド

類:アセトン、ジアセトンアルコールなどのケトンまたはケトンアルコール類:テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類:ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのボリアルキレングリコール、フロピレングリコール、フロピレングリコール、フロピレングリコール、イキシングリコール、トリエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコールなどのアルキレンダリコールなどのアルキレングリコールメチルにまたはエチル)エーテル、ドリエチレングリコールをフェチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類などが挙げられる。

【0072】上記の水溶性有機溶剤の中でも、特にジェチレングリコールなどの多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0073】インク中に添加されるその他の添加剤としては、例えば、p H調節剤、金属封鎖剤、酸化防止剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、および防錆剤などが挙げられる。

[0.074]

【実施例】以下に、本発明の実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。また、実施例において示す「部」および「%」は、特に明示しない限り固形重量部および固形重量%を示す。

【0075】〔評価方法〕以下に挙げた実施例および比較例の各インクジェット記録シートは次の方法で評価を行った。

【0076】(1)印字斑

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリンター(EPSON製、MJ-700V2C)でブラックインクのベタ印字を行い、ベタ印字部の印字班を目視評価した。

- ◎:全く斑は見られず良好である。
- 〇:極微小な印字斑が部分的に見られる場合があった
- が、印字画像の品質に大きな影響を及ぼさなかった。
- △:比較的大きな塗工斑が部分的に見られた。
- 40 ×: 塗工斑が全体に発生し、印字画像の品質が劣った。 【0077】(2)インク受理層の亀裂

各インクジェット記録シートのインク受理層表面<u>を光学</u> 顕微鏡にて観察し、亀裂の有無を評価した。

- ◎:全く亀裂は見られず良好である。
- ○:極微小な亀裂が部分的に見られる場合があったが、 印字画像の品質に大きな影響を及ばさなかった。
- △: 微小な亀裂が全体的に見られる。
- ×:大きな亀裂が全体的に見られる。
- [0078](3)耐水性
- 50 各インクジェット記録シートを、40℃の温水に5分間

浸積した場合のインク受理層の膨潤もしくは溶解状態を 目視評価した。

〇:膨潤、溶解は全く見られない。

△:部分的に膨潤し、インク受理層が白濁している。

×:インク受理層が溶解してしまっている。

[0079](4)耐傷性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリン ター (EPSON製、MJ-700V2C) でブラック インクのベタ印字を行ったときの、プリンター搬送系に 装着されている歯形金属ロールによる該シート表面の傷 10 つき度を目視評価した。

〇:全く傷が付かない。

△: 歯形金属ロールがくい込んだことによる傷が極わず

×:歯形金属ロールがくい込んだことによる傷が酷く、

(インク受理層塗工液)

アルミナ水和物 (触媒化成工業製、カタロイドAS-3)

電離放射線硬化性化合物(新中村化学製、NKエステルA-TMM-3)

100部 1部

は実施例2と同様にして作製し、実施例10のインクジ ェット記録シートを得た。

[0090]実施例11.

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-600(アクリロイル当量354)に変更した以外 は実施例2と同様にして作製し、実施例11のインクジ ェット記録シートを得た。

【0091】実施例12

インク受理層の塗工量を40g/m²とした以外は実施例2 と同様にして作製し、実施例12のインクジェット記録 シートを得た。

【0092】実施例13

インク受理層の塗工量を45 q/m³とした以外は実施例2 と同様にして作製し、実施例13のインクジェット記録 シートを得た。

【0093】比較例1

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM -5500(アクリロイル当量216)に変更した以外 は実施例2と同様にして作製し、比較例1のインクジェ ット記録シートを得た。

【0094】比較例2

電離放射線硬化性化合物を東亜合成性、アロニックスM - 150 (アクリロイル当量111) に変更した以外は 実施例2と同様にして作製し、比較例2のインクジェッ ト記録シートを得た。

【0095】比較例3

かに見られたが、画像品質への影響は少ない。

画質に大きな影響を与えた。

【0080】(5) インク吸収性

各インクジェット記録シートに、インクジェットプリン ター (EPSON製、MJ-700V2C) でブラック インクのベタ印字を行い、ベタ印字部のインク吸収性を*20

[0084]実施例2~5

電離放射線硬化性化合物の配合量を表1の通りにした以 外は実施例1と同様にして作製し、実施例2~5のイン クジェット記録シートを得た。

【0085】実施例6

無機ゾルを日産化学工業製、コロイダルシリカST-Y Lに変更した以外は実施例2と同様にして作製し、実施 30 例6のインクジェット記録シートを得た。

【0086】実施例7

無機ソルを日産化学工業製、アルミナA-100に、ま た、電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニック スM-240 (アクリロイル当量142) に各々変更し た以外は実施例2と同様にして作製し、実施例7のイン クジェット記録シートを得た。

[0087] 実施例8

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-200 (アクリロイル当量154) に変更した以外 40 は実施例2と同様にして作製し、実施例8のインクジェ ット記録シートを得た。

【0088】実施例9

電離放射線硬化性化合物を日本化薬製、カヤラッドR-167 (アクリロイル当量187) に変更した以外は実 施例2と同様にして作製し、実施例9のインクジェット 記録シートを得た。

【0089】実施例10

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-400(アクリロイル当量254)に変更した以外 50 無機ゾルをイソプロビルアルコール溶液の日産化学工業

(11)

* 目視評価した。

○:インク吸収性は良好で、ビージングは全く発生して いなかった。

△:部分的なビージングが見られた。

×:インクの滲みが酷く、印字画像の品質が劣った。

【0081】以下、本発明の第1のインクジェット記録 シートの実施例および比較例を示した。

【0082】実施例1

下記配合のインク受理層塗工液を、厚さ100 µmのポ リエチレンテレフタレートフィルム(デュポン製、クロ ーナー4)上に乾燥塗工量が30g/mとなるようにロッ ドバーを用いて塗工した。次いで、ESI製電子線照射 装置を用いて加速電圧200KV、照射量4Mradの 照射条件で電子線を照射した。さらに、100℃で2分 間熱風乾燥して溶媒を除去しインク受理層を形成せしめ 実施例1のインクジェット記録シートを得た。なお、電 離放射線硬化性化合物の()内はアクリロイル当量であ る。

[0083]

製、IPA-STに、また、電離放射線硬化性化合物を 疎水性の日本化薬製、カヤラッドTPGDA(アクリロ イル当量150)に各々変更した以外は実施例2と同様 にして作製し、比較例3のインクジェット記録シートを 得た。

【0096】比較例4

無機ゾルをメチルイソブチルケトン溶液の日産化学工業製、MIBK-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の東亜合成製、アロニックスM-320(アクリロイル当量215)に各々変更した以外は実施例2と 10 同様にして作製し、比較例4のインクジェット記録シートを得た。

【0097】比較例5

電離放射線硬化性化合物を疎水性のアロニックスM-3 25 (アクリロイル当量179) に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例5のインクジェット記録シートを得た。

【0098】比較例6~8

電離放射線硬化性化合物の配合量を表1の通りにした以外は実施例1と同様にして作製し、比較例6~8のイン 20 クジェット記録シートを得た。

【0099】比較例9.

電離放射線硬化性化合物の代わりに、無機ゾルのバインダー樹脂としてポリビニルアルコール(日信化学工業製、MA-26GP)に変更した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例8のインクジェット記録シートを得た。

【0100】比較例10

電離放射線硬化性化合物の代わりに、無機ゾルのバインダー樹脂としてポリピニルアルコール(クラレ製、PV 30 A-126H)に変更し、さらにホウ酸を5部添加した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例10のインクジェット記録シートを得た。

【0101】比較例11

電離放射線硬化性化合物の代わりに、無機ゾルのバインダー樹脂としてポリビニルアルコール(クラレ製、PV.A-126H)に変更し、さらにホウ砂を5部添加した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例11のインクジェット記録シートを得た。

【0102】比較例12

インク受理層塗工液を塗工後、100℃で2分間熱風乾燥して溶媒を除去した後に電子線を照射してインク受理層を形成した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例12のインクジェット記録シートを得た。

[0103]比較例13

インク受理層塗工液を塗工後、100℃で2分間熱風乾燥して溶媒を除去したのみで電子線を照射せずインク受理層を形成した以外は実施例2と同様にして作製し、比較例13のインクジェット記録シートを得た。

【0104】以上、本発明の第1のインクジェット記録 50 印字斑および亀裂が改良され、耐水性、耐傷性およびイ

シートの実施例 $1 \sim 13$ および比較例 $1 \sim 13$ の評価結果をあわせて表2に示した。

[0105]

【表1】

実施例	電解放射線硬化性化合物							
および 比較例	官能基数	親/疎 水性	7790分 当鼠	含有段部				
突施例1	3	親水	75	1				
実施例2	3	銀水	75	10				
実施例3	3	観水	75	25				
実施例4	8	親水	75	40				
实施例5	3	額水	75	50				
実施例6	8	銀水	75	10				
実施例7	2	組水	142	10				
実施例8	2	舰水	154	10				
実施例9	2	親水	187	10				
実施例10	2	親水	254	10				
実施例11	2	親水	354	10				
実施例12	2	別水	75	10				
実施例13	3	現水	75	10				
上較例1	1	親水	216	10				
比較例2	1	親水	111	-10				
比較例3	2	疎水	150	10				
比較例4	8	疎水	215	10				
比較例5	3	疎水	179	10				
比較例6	3	親水	75	0.5				
比較例?	3	想水	75	60				
比較例8	3	親水	75	80				
上較例9	-	-		-				
比較例10	-	-	-	-				
比較例11	-	-	-	-				
比較例12	3	親水	75	10				
比较例18	3	規水	75	10				

[0106]

【表2】

40

実施例 および 比較例	印字斑	82	耐水性	耐傷性	インク 吸収性
東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東東	00000000000000	000000000000000000	0000000004000	4000000000044	0000400000000
比较例1 比较例3 比较例3 比较例6 比较例6 比较例7 比较例6 比较例9 比较例10 比较例11 比较例11 比较例11 比较例11	×××××	× Δ × × Δ Q Q Q Δ Δ × ×	××0000000××0×	440004000××4×	00***44*

【0107】(評価)実施例1~13のごとく、本発明の第1のインクジェット記録シートは、インク受理層の印字斑および亀裂が改良され、耐水性、耐傷性およびイ

ンク吸収性の優れたものであった。ただし、乾燥時の凝集力が著しく大きい板状擬ベーマイトやカチオン性コロイダルシリカを用い、且つインク受理層の塗工量を増加させた場合には、極小さな印字斑や亀裂が部分的に確認できた。

【0108】しかしながら、比較例1および2では、電 離放射線硬化性化合物が単官能であり十分な硬化が行え なかったため、印字斑や亀裂が発生し、耐水性、耐傷性 も劣った。比較例3~5では、電離放射線硬化性化合物 が疎水性であり、インク吸収性が劣った。比較例6で は、電離放射線硬化性化合物の含有量が少なすぎたた め、印字斑や亀裂が発生し、さらに耐水性と耐傷性が低 下した。比較例7および8では、電離放射線硬化性化合 物の含有量が多すぎたため、インク吸収性が劣った。比 較例9~11では、従来公知の水溶性樹脂およびほう 酸、ほう砂を用いて架橋した形態であるが、印字斑や亀 裂は防ぐことができなかった。さらに、耐水性試験では インク受理層が完全に溶解してしまい、耐傷性も悪かっ た。比較例12および13では、電離放射線を照射する 前に乾燥を行ったか、あるいは電離放射線を照射せずに 20 作製したため、いずれの評価項目も劣り、何等改良効果 は認められなかった。

【0109】以下、本発明の第2のインクジェット記録 シートの実施例および比較例を挙げる。

【0110】実施例14

HLBが17.8のノニオン性界面活性剤(ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル)を、無機ゾルに対して10重量%添加した以外は実施例13と同様にして作製し、実施例14のインクジェット記録シートを得た。

【0111】実施例15

HLBが15.0のノニオン性界面活性剤(ポリオキシェチレンアルキルフェニルエーテル)を、無機ゾルに対して10重量%添加した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例15のインクジェット記録シートを得た。

【0112】実施例16および17

界面活性剤の含有量を表3に変更した以外は実施例14 と同様にして作製し、実施例16および17のインクジェット記録シートを得た。

【0113】実施例18~21

電離放射線硬化性化合物の含有量を表3の通りに変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例18~21のインクジェット記録シートを得た。

[0114]実施例22

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-200(アクリロイル当量154)に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例22のインクジェット記録シートを得た。

【0115】実施例23

電離放射線硬化性化合物を日本化薬製、カヤラッドR-167(アクリロイル当量187)に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例23のインクジェット記録シートを得た。

[0116] 実施例24

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-400(アクリロイル当量254)に変更した以外 は実施例14と同様にして作製し、実施例24のインク ジェット記録シートを得た。

【0117】実施例25

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステルA-600(アクリロイル当量354)に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、実施例25のインクジェット記録シートを得た。

【0118】実施例26および27

界面活性剤を表3の通りに変更した以外は実施例14と 同様にして作製し、実施例26および27のインクジェット記録シートを得た。

【0119】比較例14および15

9 界面活性剤を表3の通りに変更した以外は実施例14と 同様にして作製し、比較例14および15のインクジェット記録シートを得た。

[0120]比較例16~18

界面活性剤の含有量を表3の通りに変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例16~18のインクジェット記録シートを得た。

【0121】比較例19

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM -5500(アクリロイル当量216)に変更した以外 30 は実施例14と同様にして作製し、比較例19のインク ジェット記録シートを得た。

【0122】比較例20

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-150(アクリロイル当量111)に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例20のインクジェット記録シートを得た。

[0123]比較例21

無機ゾルをイソプロピルアルコール溶液の日産化学工業製、IPA-STに、また、電離放射線硬化性化合物を 40 疎水性の日本化薬製、カヤラッドTPGDA(アクリロイル当量150)に各々変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例21のインクジェット記録シートを得た。

【0124】比較例22

無機ゾルをメチルイソブチルケトン溶液の日産化学工業製、MIBK-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の東亜合成製、アロニックスM-320(アクリロイル当量215)に各々変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例22のインクジェット記録50シートを得た。

[0125]比較例23

電離放射線硬化性化合物を疎水性のアロニックスM-3 25 (アクリロイル当量179) に変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例23のインクジェット記録シートを得た。

【0126】比較例24~26

電離放射線硬化性化合物の配合量を表3の通りにした以外は実施例14と同様にして作製し、比較例24~26のインクジェット記録シートを得た。

*【0127】比較例27~28

界面活性剤を表3のカチオン、アニオン系界面活性剤に 変更した以外は実施例14と同様にして作製し、比較例 27~28のインクジェット記録シートを得た。

[0128]以上、本発明の第2のインクジェット記録シートの実施例14~27 および比較例14~28の評価結果をあわせて表4に示した。

[0129]

* 【表3】

	-	主汉的裸化	更化性化	⇒物	界面活性剤			
および 比較例	官能基数	舰/弹 水性	79901	含有量部	BLB	添加 量部	種類	
実施例14	3	類水	75	10	17.8	10	#* 91キソエチレンアルキルフェニルエーテル	
実施例15	3	親水	75	10	15.0	10	本。リオキシェチレンアルキルフュニルエーテか	
実施例16	3	観水	75	10	17.8	5	a* リオキシエチレンアルキルエーテル	
実施例17	3	親水	75	10	17.8	7	ま" リオキシエチレンアルキルエーテル	
実施例18	3	親水	75	1	17.8	10	ま りまキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
実施例19	3	#UK	75	25	17.8	10	ま りとキシェチレンアルキルフュニルエーテル	
実施例20	2.	額水	75	40	17.8	10	ま りょキシエテレンアルキルフェニルエーテル	
実施例21	2	親水	75	50	17.8	10	ま りまキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
実施例22	2	親水	154	10	17.8	10	本。リオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
実施例28	2	銀水	187	10	17. 8	10	ま りょキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
実施例24	2	鎖水	254	10	17.8	10	ま りょキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
実施例25	1 2 1	親水	354	10	17. B	10	ま。リナキシエテレンフトキルフェニルエーテル	
実施例26	š	₩.	75	10	16.7	10	ま リナキシエテレンソルセ タンモノラクレート	
実施例27	. 8	鎖水	75	10	15. 5	10	ステアリン酸化。0. エステル	
比較例14	3	観水	75	10	12.0	10	ま * リナキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
比較例15] 3	親水	75	10	9.0	10	ま りまキンエチレンアルキルフュニルユーテル	
比較例16	8	親水	75	10	17.8	-8	ま リナキンエチレンアルキルフュニルユーテル	
比較例17	3	親水	75.	10	17.8	15	本。リオキソエチレンアルキルフェニルエーテル	
比較例18	9	観水	75	10	17.8	25	る。 りょうソエチレンアルキルフェニルエーテル	
比較例18	l i l	₽Jx	215	10	17.8	10	4 リナキソエチレンアルキルフェニルユーテル	
比较例20	l î l	親水	111	10	17.8	10	ま。リナキソエチレンプルキルフェニルエーテル	
比較例21	2	疎水	150	10	17.8	10	ま。リチキソエチャンアルキルフュニルエーテル	
比較例22	3	疎水	215	10	17.8	10	ま りまキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
比較例28	3	政水	179	10	17.8	îo i	までリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル	
比較例24	3	親水	75	0.5	17.8	10	# 91491fby784b7_=&I-fb	
比較例25	3	組水	75	60	17.8	10	* リナキシュチレンアルキルフェニルエーテル	
比較例26	3	親水	75	80	17.8	10	本。リオキシェチレンアルキルフェニカエーテル	
比较例27	3	親水	75	10		10	と、デジルへ、ソセ、ソスル本ツ音をNa	
H-#267128	3 1	親水	75	10	_	10	1 7 901147077E=94C1	

【0130】 【表4】

実施例 および 比校例	印字斑	龟裂	耐水性	耐傷性	化分 吸収性			
東施例14 実施例15 実施例15 実施例18 実施例19 実施例20 実施例22 実施例22 実施例23 実施例25 実施例25 実施例25 实施例26	00000000000000	0000000000000	00000000000400	00000000000000	0000000000000			
比較例14 比較例15 比較例16 比較例16 比較例19 比較例20 比較例22 比較例22 比較例23 比較例24 比較例26 比較例27 比較例27 比較例26 比較例27 比較例26 比較例27 比較例27	0444****	004 00 ××44444444	00044××00040044	000004400040000	99999999999999999999999999999999999999			

【0131】(評価)実施例14~27のごとく、イン ク受理層中にHLB4 5以上のノニオン性界面活性剤を 添加した場合には、凝集力の著しく大きい板状の擬ベー マイトやカチオン性コロイダルシリカを用い、且つイン ク受理層の竣工量が増加しても亀裂は見られず、実施例 13に比べてさらに良好なインクジェット記録シートが 得られた。インクジェット記録方式において、今後高精 細化が進めば、単位面積当たりのインク打ち込み量は増 30 大して行く。このような背景から言えば、本発明の第1 のインクジェット記録シートは、現行のインクジェット 記録技術に最適なものであり、本発明の第2のインクジ ェット記録シートは、今後のインクジェット記録技術で 求められるものとなる。

【0132】しかしながら、比較例14および15で は、界面活性剤のHLBが低いため、印字斑およびイン ク吸収性が劣った。比較例16では、界面活性剤の含有 量が少なすぎたため、亀裂の抑制効果は見られなかっ た。比較例17および18では、界面活性剤の含有量が 40 多すぎたため、印字斑が見られ、インク吸収性に劣っ た。以上のように、適切な界面活性剤を適切な量含有す ることは印字斑や亀裂の改良に有効であるが、不適切な 場合にはかえって悪い結果を招いた。比較例19および 20では、電離放射線硬化性化合物が単官能であり十分 な硬化が行えなかったため、印字斑や亀裂が発生し、耐 水性、耐傷性も劣った。比較例21~23では、電離放 射線硬化性化合物が疎水性であり、インク吸収性が劣っ た。比較例24では、電離放射線硬化性化合物の含有量 が少なすぎたため、印字斑や亀裂が発生し、さらに耐水 50 のインクジェット記録シートを得た。

性と耐傷性が低下した。比較例25 および26 では、電 離放射線硬化性化合物の含有量が多すぎたため、インク 吸収性が劣った。比較例27および28では、カチオン およびアニオン性界面活性剤を用いたが、印字斑が悪化 した。特にアニオン性界面活性剤では印字斑が酷かっ

【0133】以下、本発明の第3のインクジェット記録 シートの実施例および比較例を挙げる。

【0134】実施例28

10 メチルセルゾルブ (沸点124.4℃)を、無機ゾルに 対して100重量%添加した以外は実施例13と同様に して作製し、実施例28のインクジェット記録シートを 得た。

【0135】実施例29

水溶性有機溶剤をDMF (沸点149.6℃) に変更し た以外は実施例28と同様にして作製し、実施例29の インクジェット記録シートを得た。

【0136】実施例30~33

水溶性有機溶剤をエチレングリコール (沸点197℃) 20 に変更し、且つその含有量を表5とした以外は実施例2 8と同様にして作製し、実施例30~33のインクジェ ット記録シートを得た。

【0137】実施例34~37

電離放射線硬化性化合物の含有量を表5の通りに変更し た以外は実施例31と同様にして作製し、実施例34~ 37のインクジェット記録シートを得た。

【0138】実施例38

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-200 (アクリロイル当量154) に変更した以外 は実施例31と同様にして作製し、実施例38のインク ジェット記録シートを得た。

【0139】実施例39

電離放射線硬化性化合物を日本化薬製、カヤラッドR-167(アクリロイル当量187)に変更した以外は実 施例31と同様にして作製し、実施例39のインクジェ ット記録シートを得た。

【0140】実施例40

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-400 (アクリロイル当量254) に変更した以外 は実施例31と同様にして作製し、実施例40のインク ジェット記録シートを得た。

【0141】実施例41

電離放射線硬化性化合物を新中村化学製、NKエステル A-600(アクリロイル当量354)に変更した以外 は実施例31と同様にして作製し、実施例41のインク ジェット記録シートを得た。

【0142】比較例29

水溶性有機溶剤をエタノール(沸点78.2℃)に変更 した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例29

【0143】比較例30および31

水溶性有機溶剤の含有量を表5とした以外は実施例28 と同様にして作製し、比較例30および31のインクジェット記録シートを得た。

【0144】比較例32

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM -5500 (アクリロイル当量216) に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例32のインクジェット記録シートを得た。

[0145]比較例33

電離放射線硬化性化合物を東亜合成製、アロニックスM-150 (アクリロイル当量111) に変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例33のインクジェット記録シートを得た。

【0146】比較例34

無機ゾルをイソプロピルアルコール溶液の日産化学工業製、IPA-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の日本化薬製、カヤラッドTPGDA(アクリロイル当量150)に各々変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例34のインクジェット記録シー 20トを得た。 *

*【0147】比較例35

無機ゾルをメチルイソブチルケトン溶液の日産化学工業製、MIBK-STに、また、電離放射線硬化性化合物を疎水性の東亜合成製、アロニックスM-320(アクリロイル当量215)に各々変更した以外は実施例28と同様にして作製し、比較例35のインクジェット記録シートを得た。

30

[0148]比較例36

電離放射線硬化性化合物を疎水性のアロニックスM-3 10 25 (アクリロイル当量179) に変更した以外は実施 例28と同様にして作製し、比較例36のインクジェット記録シートを得た。

【0149】比較例37~39

電離放射線硬化性化合物の配合量を表5の通りにした以外は実施例28と同様にして作製し、比較例37~39のインクジェット記録シートを得た。

【0150】以上、本発明の第3のインクジェット記録シートの実施例 $28\sim41$ および比較例 $29\sim39$ の評価結果をあわせて表6に示した。

[0151]

【表5】

実施例	稻角	主放射線码	巴化性化台	钟	有機溶剤		
および 比較例	官能 基数	観/疎 水性	7列叶1 当量	含有量部	沸点 C	添加 量部	種類
実施例28	3	親水	75	10	124. 4	100	STANNY NO
実施例29	9	親水	75	10	149. 6	100	DMP
実施例30	3	親水	75	· 10	197.0	10	エチレング リコール
実施例31	3	親水	75	10	197.0	100	エチレング リコール
実施例32	3	親水	75	10	197.0	200	エチレング リコール
実施例93	.3	粗水	75	10	197.0	300	ユチレング リコール
実施例34	3	親水	75	1	197.0	100	エチレンタ りコール
実施例85	3	親水	75	25	197.0	100	エチレンタ りコール
実施例36	3	親水	75	40	197.0	100	エチレング リコール
実施例37	3	親水	.75	50	197.0	100	エチレンタ リコール
実施例38	2	親水	154	10	197.0	100	エチレング リコール
実施例39	2	親水	187	10	197.0	100	エチャング リコール
実施例40	2	親水	254	10	197.0	100	エチレング リコール
実施例41	2	親水	954	10 .	197.0	100	ユチレッケ リコール
比較例29	3	親水	75	10	78. 2	100	191-W.
比較例30	3	親水	75	10	124.4	7	1f4をむり ひブ
比較例31	3	親水	75	10	124.4	330	ffhen' no
比較例32	1	親水	216	10	124.4	100	メチルセルリ ルフ
比較例33	1	親水	111	10	124.4	100	ifueni ui
比較例84	2	疎水	150	10	124. 4	100	ifheny no
比較例95	3	碑水	215	10	124. 4	100	3 FARENT N7
比較例36	3	疎水	179	10	124. 4	100	ifheny no
比較例37	3	親水	75	0.5	124. 4	100	ifheny no
比較例38	3	親水	75	60	124.4	100	ifaeni ni
比較例39	3	親水	75	80	124. 4	100	ifaeny no

【0152】₋ 【表6】

実施例 および 比較例	印字斑	為数	耐水性	耐傷性	179 吸収性
安施例28 实施例39 实施例30 实施例32 实施例33 实施例35 实施例35 实施例35 实施例37 实施例37 实施例37 实施例39 实施例39	000000000000000	00000000000000	00000000000004	00000000000000	00000000000000
比較例29 比較例30 比較例31 比較例32 比較例33 比較例34 比較例35 比較例36 比較例36 比較例37 比較例38	$\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{\sqrt{$	040××444444	000××000400	00444000400	44444×××044

【0153】(評価)実施例28~41のごとく、インク受理層中に沸点が120℃以上の水溶性有機溶剤を添加した場合には、凝集力の著しく大きい板状の擬ベーマイトやカチオン性コロイダルシリカを用い、且つインク受理層の塗工量が増加しても亀裂は見られず、実施例13に比べてさらに良好なインクジェット記録シートが得られた。本発明の第3のインクジェット記録シートであれば、本発明の第2のインクジェット記録シートと同様に、今後のインクジェット記録技術に即したものとなる

【0154】しかしながら、比較例29では、水溶性有機溶剤の沸点が低いため、極小さな亀裂は改良されずに残り印字斑は悪化した。また、比較例30では、水溶性有機溶剤の含有量が少なすぎたために亀裂の抑制効果は不十分であった。比較例31では、水溶性有機溶剤の含有量が多すぎたために、乾燥しきれずに残存した過剰な溶剤が印字斑を引き起とし、インク吸収性を悪化させた。比較例32および33では、電離放射線硬化性化合物が単官能であり十分な硬化が行えなかったため、印字斑や亀裂が発生し、耐水性、耐傷性も劣った。比較例34~36では、電離放射線硬化性化合物が疎水性であり、インク吸収性が劣った。比較例37では、電離放射線硬化性化合物の含有量が少なすぎたため、印字斑や亀裂が発生し、さらに耐水性と耐傷性が低下した。比較例

38および39では、電離放射線硬化性化合物の含有量

が多すぎたため、インク吸収性が劣った。

32

[0155]

【発明の効果】本発明のインクジェット記録シートでは、無機ゾルと特定の電離放射線硬化性化合物からなる塗工液を塗工後、電離放射線を照射して該電離放射線硬化性化合物を硬化し、次いで塗工液の溶媒を乾燥させて形成したインク受理層であるため、バインダーのマイグレーションに起因する印字斑、無機ゾルの乾燥凝集による亀裂を改良し、耐傷性、インク吸収性に優れたものとなった。特に、凝集力の強い板状、羽毛状のアルミナ水和物やカチオン性コロイダルシリカを用いた高塗工量のインク受理層では、特定の界面活性剤あるいは高沸点水溶性有機溶剤の添加が有効であり、亀裂の発生を改良することができる。